

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problems Mailbox.**

# EUROPEAN PATENT OFFICE

## Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 61095978  
PUBLICATION DATE : 14-05-86

APPLICATION DATE : 18-10-84  
APPLICATION NUMBER : 59218977

APPLICANT : RICOH CO LTD;

INVENTOR : ICHIKAWA AKIRA;

INT.CL. : B41M 5/18 B41M 5/18

TITLE : THERMAL RECORDING MATERIAL

ABSTRACT : PURPOSE: To obtain a thermal recording material having excellent storability and free of blocking phenomenon even under high-temperature and high-humid conditions by adding a zirconium compound to the protective layer and back coat layer of a thermal recording material in which the back coat layer is provided on one side of a supporter.

CONSTITUTION: A coating liquid containing 2~20wt% (based on the main resin component) a zirconium compound (e.g.,  $\text{Na}_2\text{ZrSiO}_5$ ,  $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{ZrOSO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , etc.), a leuco dye (e.g., leuco compounds of triphenylmethane series, fluoran series, etc.), and a developer (e.g., phenolic substances, organic or inorganic substance or their salts, or various electron acceptors capable of coloring the leuco dyes upon reaction when heated) is coated on an adequate supporter (e.g., papers, synthetic papers, etc.) and dried to obtain a thermal recording material.

COPYRIGHT: (C)1986,JPO&Japio

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭61-95978

⑬ Int.Cl.<sup>4</sup>

B 41 M 5/18

識別記号

1 0 1

庁内整理番号

B-7447-2H

E-7447-2H

⑭ 公開 昭和61年(1986)5月14日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全5頁)

⑮ 発明の名称 感熱記録材料

⑯ 特 願 昭59-218977

⑰ 出 願 昭59(1984)10月18日

⑱ 発 明 者	大 滝	一 実	東京都大田区中馬込1丁目3番6号	株式会社リコー内
⑱ 発 明 者	坂 井	壽	東京都大田区中馬込1丁目3番6号	株式会社リコー内
⑱ 発 明 者	丸 田	恵 一	東京都大田区中馬込1丁目3番6号	株式会社リコー内
⑱ 発 明 者	市 川	晃	東京都大田区中馬込1丁目3番6号	株式会社リコー内
⑲ 出 願 人	株 式 会 社 リ コ ー			
⑳ 代 理 人	弁 理 士 池 浦 敏 明			

明 細 書

1. 発明の名称

感熱記録材料

2. 特許請求の範囲

(1) 支持体の一方の面に、ロイコ染料と顔色剤を主成分とする感熱発色層と、保護層をその順に積層すると共に、支持体の他方の面にバックコート層を設けた感熱記録材料において、該保護層及びバックコート層中にジルコニウム化合物を含有させたことを特徴とする感熱記録材料。

3. 発明の詳細な説明

本発明は、ロイコ染料と顔色剤との間の発色反応を利用した感熱記録材料に関する。

(従来技術)

感熱記録材料は一般に、紙、合成紙、プラスチックフィルム等の支持体上に熱発色性組成物を主成分とする感熱発色層を設けたもので、熱ヘッド、熱ペン、レーザー光等で加熱することにより発色画像が得られる。この種の記録材料は他の記録材料に比べて現像、定着等の煩雑な処理を施すこと

なく、比較的簡単な装置で短時間に記録が得られること、騒音の発生及び環境汚染が少ないこと、コストが安いことなどの利点により、図書、文書などの複写に用いられる他、電子計算機、ファクシミリ、券売機、ラベル、レコーダーなど多方面に亘る記録材料として広く利用されている。

しかしながら、前記のようなロイコ系の感熱記録材料の場合、記録画像の安定性が悪く、例えば、油やプラスチックフィルム中の可塑剤と接触すると、その記録画像が消色するという欠点を有していた。

このような問題点を克服するものとして、ロイコ染料と顔色剤を主成分とする感熱発色層の上面に水溶性高分子保護層を塗設し、更に支持体の裏面に水溶性高分子バックコート層を設けて耐可塑剤性を付与することが知られている。しかし、このような水溶性高分子保護層及びバックコート層を設けた感熱記録材料を、ロール状に巻成した状態で夏場等の高温高湿環境下に保存した場合、対接する保護層とバックコート層が互いに粘着して

貼り付き、ブロッキング現象を起して感熱記録材料としての機能をそこねてしまうという問題を有していた。

#### 〔目的〕

本発明の目的は、前記した従来の感熱記録材料にみられる欠点を克服し、高温高湿下においても、ブロッキング現象等のない極めて保存性に優れた感熱記録材料を提供することにある。

#### 〔構成〕

本発明によれば、支持体の一方の面に、ロイコ染料と顔色剤を主成分とする感熱発色層と保護層をその順に積層すると共に、支持体の他の面にバックコート層を設けた感熱記録材料において、該保護層及びバックコート層中にジルコニウム化合物を含有させたことを特徴とする感熱記録材料が提供される。

本発明においては、ジルコニウム化合物の使用量は、主成分樹脂に対し重量比で2~20%、好ましくは5~10%の割合で用いられる。

本発明に用いられるジルコニウム化合物として

は、従来公知の種々のものを採用し得るが、特に好適なものとしては、 $\text{Na}_2\text{ZrSiO}_6$ 、 $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{ZrOSO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{ZrO}(\text{CO}_3)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{ZrO}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{ZrO}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$ 、 $(\text{NH}_4)_2\text{ZrO}(\text{CO}_3)_2$ 、 $\text{ZrO}(\text{C}_{18}\text{H}_{37}\text{O}_2)_2$ 、 $\text{ZrO}(\text{C}_{15}\text{H}_{15}\text{O}_2)_2$ 、 $\text{ZrSiO}_4$ 、 $\text{ZrO}_2$ が挙げられる。

本発明において用いるロイコ染料は単独又は2種以上混合して適用されるが、このようなロイコ染料としては、この種の感熱材料に適用されているものが任意に適用され、例えば、トリフェニルメタン系、フルオラン系、フェノチアジン系、オーラミン系、スピロピラン系、インドリノフタリド系等の染料のロイコ化合物が好ましく用いられる。このようなロイコ染料の具体例としては、例えば、以下に示すようなものが挙げられる。

3,3-ビス(p-ジメチルアミノフェニル)-フタリド、

3,3-ビス(p-ジメチルアミノフェニル)-6-ジメチルアミノフタリド(別名クリスタルバイオレットラクトン)、

3,3-ビス(p-ジメチルアミノフェニル)-6-ジエチルアミノフタリド、

3,3-ビス(p-ジメチルアミノフェニル)-6-クロロフタリド、

3,3-ビス(p-ジブチルアミノフェニル)フタリド、

3-シクロヘキシルアミノ-6-クロロフルオラン、

3-ジメチルアミノ-5,7-ジメチルフルオラン、

3-ジエチルアミノ-7-クロロフルオラン、

3-ジエチルアミノ-7-メチルフルオラン、

3-ジエチルアミノ-7,8-ベンズフルオラン、

3-ジエチルアミノ-6-メチル-7-クロロフルオラン、

3-(N-p-トリル-N-エチルアミノ)-6-メチル-7-アニノフルオラン、

3-ピロリジノ-6-メチル-7-アニノフルオラン、

2-(N-(3'-トリフルオルメチルフェニル)アミノ)-6-ジエチルアミノフルオラン、

2-(3,6-ビス(ジエチルアミノ)-9-(o-クロルアニリノ)キサンチル安息香酸ラクタム)、

3-ジエチルアミノ-6-メチル-7-(m-トリクロロメチルアニリノ)フルオラン、

3-ジエチルアミノ-7-(o-クロルアニリノ)フルオラン、

3-ジブチルアミノ-7-(o-クロルアニリノ)フルオラン、

3-N-メチル-N-アミルアミノ-6-メチル-7-アニノフルオラン、

3-N-メチル-N-シクロヘキシルアミノ-6-メチル-7-アニノフルオラン、

3-ジエチルアミノ-6-メチル-7-アニノフルオラン、

3-(N,N-ジエチルアミノ)-5-メチル-7-(N,N-ジベンジルアミノ)フルオラン、

ベンゾイルロイコメチレンブルー、

6'-クロロ-8'-メトキシ-ベンゾインドリノ-ピロスピラン、

6'-ブromo-3'-メトキシ-ベンゾインドリ

ノーピリロスビラン、

3-(2'-ヒドロキシ-4'-ジメチルアミノフェニル)-3-(2'-メトキシ-5'-クロルフエニル)フタリド、

3-(2'-ヒドロキシ-4'-ジメチルアミノフェニル)-3-(2'-メトキシ-5'-ニトロフェニル)フタリド、

3-(2'-ヒドロキシ-4'-ジエチルアミノフェニル)-3-(2'-メトキシ-5'-メチルフェニル)フタリド、

3-(2'-メトキシ-4'-ジメチルアミノフェニル)-3-(2'-ヒドロキシ-4'-クロル-5'-メチルフェニル)フタリド、

3-モルホリノ-7-(N-プロピルトリフルオロメチルアニリノ)フルオラン、

3-ピロリジノ-7-トリフルオロメチルアニリノフルオラン、

3-ジエチルアミノ-5-クロル-7-(N-ベンジルトリフルオロメチルアニリノ)フルオラン、

3-ピロリジノ-7-(ジ-p-クロルフエニル)

メチルアミノフルオラン、

3-ジエチルアミノ-5-クロル-7-(α-フェニルエチルアミノ)フルオラン、

3-(N-エチル-p-トルイジノ)-7-(α-フェニルエチルアミノ)フルオラン、

3-ジエチルアミノ-7-(o-メトキシカルボニルフエニルアミノ)フルオラン、

3-ジエチルアミノ-5-メチル-7-(α-フェニルエチルアミノ)フルオラン、

3-ジエチルアミノ-7-ビベリジノフルオラン、

2-クロル-3-(N-メチルトルイジノ)-7-(p-n-ブチルアニリノ)フルオラン、

3-(N-ベンジル-N-シクロヘキシルアミノ)-5,6-ベンゾ-7-α-ナフチルアミノ-4'-プロモフルオラン、

3-ジエチルアミノ-6-メチル-7-メシチジノ-4',5'-ベンゾフルオラン等。

また、本発明で用いる顔色剤としては、前記ロイコ染料に対して加熱時に反応してこれを発色させる種々の電子受容性物質が適用され、その具体

例を示すと、以下に示すようなフェノール性物質、有機又は無機酸性物質あるいはそれらのエステルや塩等が挙げられる。

没食子酸、サリチル酸、3-イソプロピルサリチル酸、3-シクロヘキシルサリチル酸、3,5-ジ-tert-ブチルサリチル酸、3,5-ジ-α-メチルベンジルサリチル酸、4,4'-イソプロピリデンジフェノール、4,4'-イソプロピリデンビス(2-クロロフェノール)、4,4'-イソプロピリデンビス(2,6-ジプロモフェノール)、4,4'-イソプロピリデンビス(2,6-ジクロロフェノール)、4,4'-イソプロピリデンビス(2-メチルフェノール)、4,4'-イソプロピリデンビス(2,6-ジメチルフェノール)、4,4'-イソプロピリデンビス(2-tert-ブチルフェノール)、4,4'-sec-ブチリデンジフェノール、4,4'-シクロヘキシリデンビスフェノール、4,4'-シクロヘキシリデンビス(2-メチルフェノール)、4-tert-ブチルフェノール、4-フェニルフェノール、4-ヒドロキシジフェノキシド、α-ナフトール、β-ナフ

トール、3,5-キシレノール、チモール、メチル-4-ヒドロキシベンゾエート、4-ヒドロキシアセトフェノン、ノボラック型フェノール樹脂、2,2'-チオビス(4,6-ジクロロフェノール)、カテコール、レゾルシン、ヒドロキノン、ピロガロール、フロログリシン、フロログリシンカルボン酸、4-tert-オクチルカテコール、2,2'-メチレンビス(4-クロロフェノール)、2,2'-メチレンビス(4-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、2,2'-ジヒドロキシジフェニル、p-ヒドロキシ安息香酸エチル、p-ヒドロキシ安息香酸プロピル、p-ヒドロキシ安息香酸ブチル、p-ヒドロキシ安息香酸ベンジル、p-ヒドロキシ安息香酸-p-クロルベンジル、p-ヒドロキシ安息香酸-o-クロルベンジル、p-ヒドロキシ安息香酸-p-メチルベンジル、p-ヒドロキシ安息香酸-n-オクチル、安息香酸、サリチル酸亜鉛、1-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸、2-ヒドロキシ-6-ナフトエ酸亜鉛、4-ヒドロキシジフェニルスルホン、4-ヒドロキシ

4'-クロロジフェニルスルホン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)スルフィド、2-ヒドロキシー-p-トルイル酸、3,5-ジ-tert-ブチルサリチル酸亜鉛、3,5-ジ-tert-ブチルサリチル酸銅、酒石酸、シュウ酸、マレイン酸、クエン酸、コハク酸、ステアリン酸、4-ヒドロキシフタル酸、ホウ酸等。

本発明においては、前記ロイコ染料及び顔色剤を支持体上に結合支持させるために、慣用の種々の結合剤を適宜用いることができ、例えば、ポリビニルアルコール、デンプン及びその誘導体、メトキシセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、メチルセルロース、エチルセルロース等のセルロース誘導体、ポリアクリル酸ソーダ、ポリビニルピロリドン、アクリル酸アミド/アクリル酸エステル共重合体、アクリル酸アミド/アクリル酸エステル/メタクリル酸3元共重合体、スチレン/無水マレイン酸共重合体アルカリ塩、イソブチレン/無水マレイン酸共重合体アルカリ塩、ポリアクリルアミド、アルギ

ン酸ソーダ、ゼラチン、カゼイン等の水溶性高分子の他、ポリ酢酸ビニル、ポリウレタン、スチレン/ブタジエン共重合体、ポリアクリル酸、ポリアクリル酸エステル、塩化ビニル/酢酸ビニル共重合体、ポリブチルメタクリレート、エチレン/酢酸ビニル共重合体、スチレン/ブタジエン/アクリル系共重合体等のラテックス等を用いることができる。

また、本発明においては、前記ロイコ染料及び顔色剤と共に、必要に応じ、更に、この種の感熱記録材料に慣用される補助添加成分、例えば、填料、界面活性剤、熱可融性物質(又は滑剤)等を併用することができる。この場合、填料としては、例えば、炭酸カルシウム、シリカ、酸化亜鉛、酸化チタン、水酸化アルミニウム、水酸化亜鉛、硫酸バリウム、クレー、タルク、表面処理されたカルシウムやシリカ等の無機系微粉末の他、尿素ホルマリン樹脂、スチレン/メタクリル酸共重合体、ポリスチレン樹脂等の有機系の微粉末を挙げることができる。熱可融性物質としては、例えば、

高級脂肪酸又はそのエステル、アミドもしくは金属塩の他、各種ワックス類、芳香族カルボン酸とアミンとの縮合物、安息香酸フェニルエステル、高級直鎖グリコール、3,4-エポキシヘキサヒドロフタル酸ジアルキル、高級ケトン、その他の熱可融性有機化合物等の50~200℃の程度の融点を持つものが挙げられる。

本発明の感熱記録材料は、例えば、前記した各成分を含む感熱層形成用塗液を、紙、合成紙、プラスチックフィルムなどの適当な支持体上に塗布し、乾燥することによって製造され、各種の記録分野、殊に、高い画像安定性を必要とする高速記録用の感熱記録材料として利用される。

本発明の感熱記録材料は、種々の分野において利用されるが、殊に、前記した優れた発色画像安定性を利用し、感熱記録型ラベルシートや、感熱記録型磁気券紙として有利に利用することができる。感熱記録型ラベルシートの場合、支持体の一方の面に、前記したフルオラン化合物とフェノール性化合物を含有する感熱発色剤を設け、支持体

の他方の面に、接着剤層を介して剥離台紙を設ければよく、磁気券紙の場合は、この剥離台紙に代えて、強磁性体と結着剤とを主成分とする磁気記録層を設ければよい。

#### 〔効 果〕

本発明の感熱記録材料は、高温高湿下で長時間保存しても、ブロッキング現象等の発生がない、極めて保存安定性に優れたものである。

#### 〔実施例〕

次に本発明を実施例によりさらに詳細に説明する。

#### 実施例1

##### 〔A液〕

3-N-メチル-N-シクロヘキシルアミノ-6-メチル-7-アニソフルオラン	20重量部
ヒドロキシエチルセルロース(10%水溶液)	20 "
水	60 "

##### 〔B液〕

ビスフェノールA	15重量部
----------	-------

炭酸カルシウム 5重量部  
ポリビニルアルコール(10%水溶液) 20 "  
水 60 "

上記組成の混合物をそれぞれボールミルで24時間分散し、A液及びB液を調製した。

(C液)

ポリビニルアルコール(10%水溶液) 20重量部  
炭酸カルシウム 5 "  
ZrSiO<sub>4</sub> (10%溶液) 5 "  
水 60 "

更に、上記組成の混合物をアトライターにて10時間分散してC液を調製した。

次いで、A液及びB液を混合した後、これを坪量52g/m<sup>2</sup>の上質紙上に乾燥後の付着量が2g/m<sup>2</sup>となるよう塗布乾燥して、感熱発色層を設けた。更にその上面にC液を乾燥後の重量が1g/m<sup>2</sup>となるように塗布乾燥して保護層を設け、ついで上質紙の裏面にC液を乾燥後の重量が0.5g/m<sup>2</sup>となるように塗布乾燥しバックコート層を設けて、本発明の実施例1の感熱記録材料を作成した。

#### 実施例2

実施例1のC液中のZrSiO<sub>4</sub>の代りにNa<sub>2</sub>ZrSiO<sub>6</sub>を用いた以外は実施例1と同様にして本発明の実施例2の感熱記録材料を作成した。

#### 実施例3

実施例1のC液中のZrSiO<sub>4</sub>の代りにZrO<sub>2</sub>を用いた以外は実施例1と同様にして本発明の実施例3の感熱記録材料を作成した。

#### 比較例1

比較のため、実施例1のC液中のZrSiO<sub>4</sub>を除いた他は実施例1と同様にして比較例1の感熱記録材料を作成した。

#### 比較例2

実施例1のバックコート層を除いた他は実施例1と同様にして比較例2の感熱記録材料を作成した。

以上の様にして得られた感熱記録材料を試料としてブロッキングテストを行った。その結果を表-1に示す。

表-1

	ブロッキング性
実施例-1	○
" 2	○
" 3	○
比較例-1	△
" 2	△

\* ブロッキングテスト: 40℃、90%RH下で24時間放置  
加圧 500g/cm<sup>2</sup>

○…ブロッキング無

△…若干ブロッキング有

×…ブロッキング強

特許出願人 株式会社 リ コ ー  
代理人 弁理士 池 浦 敏 明